



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04094014 A**

(43) Date of publication of application: 26 . 03 . 92

(51) Int. Cl.

**H01B 12/04**  
**H01B 12/10**  
**H01B 13/00**  
**// H01F 5/08**

(21) Application number: **02213413**(22) Date of filing: **10 . 08 . 90**(71) Applicant: **FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE**

(72) Inventor: **KIKUCHI SUKEYUKI**  
**NEMOTO KIYOSHI**  
**ENOMOTO KENJI**  
**UNO NAOKI**

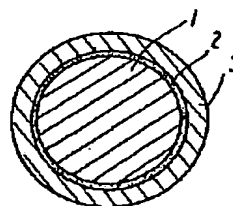
(54) **CERAMIC SUPERCONDUCTIVE CONDUCTOR** $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and MgO in an Ag matrix is used.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&amp;Japio

**PURPOSE:** To provide a ceramic superconductive conductor of an excellent mechanical strength and superconductive property by compounding a reinforcement layer consisting of a high strength of material selected from a group of a fiber-reinforced Ag alloy, a particle dispersed reinforced Ag alloy, and a heatproof high strength Ag alloy, to a ceramics superconductor layer through an interposition layer consisting of a precious metal or a precious metal alloy.

**CONSTITUTION:** This ceramic superconductive conductor is a round wire-form substance made by compounding an interposition layer 2 around a ceramic superconductor layer 1 with a circular section, and furthermore, a reinforcement layer 3 on the peripheral surface, forming layers respectively. As the interposition layer 2, a ceramic superconductor and a precious metal of inactive Ag, Au, Pt, and the like, or a precious metal alloy such as Ag-Ir, Ag-Pd, and Ag-Au are used. And as the reinforcement layer, a compound metal made by dispersing a particle form, a short fiber form, or a long fiber form of ceramics such as SiC, TiC, ZrC,  $\text{ZrO}_2$ ,



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-94014

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 B 12/04  
12/10  
13/00  
// H 01 F 5/08

識別記号

Z A A  
Z A A  
5 6 5 D  
B

庁内整理番号

8936-5G  
8936-5G  
8936-5G  
8832-5E

⑬ 公開 平成4年(1992)3月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 セラミックス超電導々体

⑮ 特 願 平2-213413

⑯ 出 願 平2(1990)8月10日

⑰ 発 明 者 菊 地 祐 行 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内  
⑰ 発 明 者 根 本 清 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内  
⑰ 発 明 者 榎 本 憲 嗣 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内  
⑰ 発 明 者 宇 野 直 樹 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内  
⑰ 出 願 人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

#### 明 細 書

1. 発明の名称 セラミックス超電導々体

2. 特許請求の範囲

セラミックス超電導体層の周囲に貴金属又は貴金属合金からなる介在層が複合され、更にその周囲に、繊維強化A<sub>s</sub>又はA<sub>s</sub>合金、粒子分散強化A<sub>s</sub>又はA<sub>s</sub>合金、耐熱性高強度A<sub>s</sub>合金の群から選ばれたいずれかの高強度材料からなる補強層が複合されていることを特徴とするセラミックス超電導々体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、マグネット用、ケーブル用、電流リフ用等に通じた機械的及び電気的特性に優れたセラミックス超電導々体に関する。

(従来の技術)

近年Bi-Sr-Ca-Cu-O系、Y-Ba-Cu-O系、Tl-Ba-Ca-Cu-O系等の臨界温度(T<sub>c</sub>)が液体窒素温度を超えるセラミックス超電導体が見出され、種々の分野での応

用研究が盛んに進められている。

ところで、これらのセラミックス超電導体は脆い為、線状体等に加工作するにはセラミックス超電導体となし得る原料物質(以下原料物質と略記する)を金属製パイプ内に充塞して、これを伸延加工する方法によりなされている。

又、他の製造方法としては、原料物質をバインダーと混練してペースト状物となし、これを金属上に塗布したり、金属テープと交互に積層して複合体となし、必要に応じて更にこれを伸延加工する方法等がある。

又前記の伸延加工方法としては、押出し、スエーピング、引抜き、圧延等が適用され、伸延加工材は断面形状が円、楕円、多角、テープ等の他、これらを複数本束ねて多芯線、或いは多層線等に加工する方法が試作検討されている。

而して、前記の線材は最後に酸素含有雰囲気中で高温で加熱処理され原料物質をセラミックス超電導体に変換せしめてセラミックス超電導々体となされるものである。

尚、原料物質と複合する金属材料には、Ag、Ag合金、Cu、Cu合金等が用いられるが、中でもAg、Ag合金は酸素透過性に優れている為、内部の原料物質に酸素が充分供給され、得られるセラミックス超電導体の臨界電流密度(Jc)が向上して好ましいものである。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、かかるセラミックス超電導体は前述の通り高温で加熱処理して製造される為、セラミックス超電導体層に複合されたAg等の金属材料は非常に軟弱なものとなり、その結果セラミックス超電導体にコイリング時等に僅かな強力がかかると内部のセラミックス超電導体層にクラックが生じ、その結果、線材の超電導特性が著しく低下してしまうという問題があった。

このようなことから、セラミックス超電導体層と複合する金属材料にはFe、SUS、Ni等の耐熱性高強度金属材料又は繊維強化金属等の複合材料を用いる方法が提案されたが、これらの金属材料や複合材料は前記の加熱処理の際にセラミッ

クス超電導体層と反応して上記超電導体層を破壊せしめ、その結果超電導体のJc等の超電導特性が20000 ~ 30000 A/cm程度にまで低下してしまうという別の問題が生じた。

(課題を解決する為の手段)

本発明はかかる状況に鑑み鋭意研究を行った結果なされたもので、その目的とするところは機械的強度並びに超電導特性に優れたセラミックス超電導体を提供することにある。

即ち、本発明のセラミックス超電導体は、セラミックス超電導体層の周囲に貴金属又は貴金属合金からなる介在層が複合され、更にその周囲に繊維強化Ag又はAg合金、粒子分散強化Ag又はAg合金、耐熱性高強度Ag合金の群から選ばれたいずれかの高強度材料からなる補強層が複合されていることを特徴とするものである。

以下に本発明のセラミックス超電導体を図を参照して具体的に説明する。

第1図イ〜ニは本発明のセラミックス超電導体の態様のそれぞれ断面図である。図において

1はセラミックス超電導体層、2は介在層、3は補強層である。

図イに示したセラミックス超電導体は、断面円形のセラミックス超電導体層1の周囲に介在層2が、更にその外周に補強層3がそれぞれ層状に複合された丸線状のものである。又図ロに示したセラミックス超電導体は、外観形状がテープ状を呈する他は図イに示したのと同じ構成のものである。又図ハには、複数のセラミックス超電導体層1が介在層2内に互いに独立した状態で埋入され、更に上記介在層2の外周に補強層3が同心状に設けられたものを示した。又図ニには、複数本の互いに径の異なるパイプ状のセラミックス超電導体1、1'が介在層2、2'を介して同心状に複合され、更にその最外周に補強層3を設けたセラミックス超電導体を示した。

本発明において、原料物質には前記したような種々系のセラミックス超電導体が広く適用されるに加えて、上記セラミックス超電導体の前駆物質であるセラミックス超電導体に合成されるまでの

中間体、例えばセラミックス超電導体構成元素の混合体、共沈混合物、酸素欠損型複合酸化物、上記構成元素の合金等が使用可能でこれらの前駆物質は酸素含有雰囲気中で加熱処理することによりセラミックス超電導体に反応するものである。

本発明において、介在層にはセラミックス超電導体と非反応性のAg、Au、Pt等の貴金属又はAg-Ir、Ag-Pd、Ag-Au等の貴金属合金が適用される。又補強層にはAg-Ni、Ag-Mo等の耐熱性高強度Ag合金、Agマトリックス中にSiC、TiC、ZrC、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO等の粒子状又は繊維状又は長繊維状のセラミックスを分散せしめた複合材料が適用される。この複合材料は強化繊維のプリフォームにAg溶湯を注入し加圧する溶湯浸透法、又はAg溶湯中に粒子状又は繊維状セラミックスを分散させ凝固せしめる溶融攪拌凝固法、又はAg-Al合金粉末とAg粉末との混合粉末を所定形状に圧縮成形し、この圧縮成形体を酸素含有雰囲気中で加熱処理してAlを内部酸化してAg-

$Al_2O_3$ 、系粒子分散強化型合金となす粉末冶金法等任意の方法により作製される。

以下に本発明のセラミックス超電導体の製造方法について具体的に説明する。

先ず、前述の如くして繊維強化  $Ag$  合金等の複合材料を作製し、これを中ぐり等の機械加工によりパイプ状となし、次に貴金属製筒状体を上記パイプ内に嵌合して複合パイプとなし、この複合パイプ内に原料物質を充填して複合ビレットを作製し、この複合ビレットを熱間押出後、スエーピング、圧延、引抜き等の通常の伸延加工法により所定形状の線材に加工し、更にこの線材を酸素含有雰囲気中で  $800 \sim 900^\circ C$  の高温にて加熱処理して原料物質のセラミックス超電導体への反応並びに焼結、上記焼結体への酸素補給及び結晶構造の調整等をなしてセラミックス超電導体が製造される。

上記の如くして得られたセラミックス超電導体は、その形状が丸線や角線の場合は複数本を束束して、又テープ状やシート状の場合は渦巻状に

巻上げて、この束束体又は渦巻体の外周を貴金属材料や繊維強化  $Ag$  合金等の高強度材料等で被覆し、必要に応じ更に伸延加工や加熱処理を施してセラミックス超電導体となすことも可能である。

上記の他、原料物質をドクターブレード法によりグリーンシートとなし、これを貴金属シートと重ね合わせて貴金属シートが外側になるように巻上げ、この渦巻体を繊維強化  $Ag$  合金等の高強度材料製パイプ内に充填して複合ビレットとなして製造することもできる。

#### (作用)

本発明のセラミックス超電導体は、セラミックス超電導体層に貴金属又は貴金属合金からなる介在層を介して繊維強化  $Ag$  合金、粒子分散強化  $Ag$  合金、耐熱性高強度  $Ag$  合金の群から選ばれたいずれかの高強度材料からなる補強層が複合されているので、高温度で加熱処理しても軟弱化することがなく、従って線材のコイリング時にかかる張力等によっても内部のセラミックス超電導体層にクラックが入るようなことがない。

又上記高強度材料からなる補強層とセラミックス超電導体層との間にセラミックス超電導体と非反応性の貴金属又は貴金属合金からなる介在層を設けるので、高強度材料からなる補強層とセラミックス超電導体層とが接触し反応してセラミックス超電導体層が変質するようなこともない。

#### (実施例)

以下に本発明を実施例により詳細に説明する。

##### 実施例 1

$Al_2O_3$ 、短繊維製のプリフォームを内径  $25\text{mm}$  のコンテナ内にセットし、このコンテナ内に  $1100^\circ C$  に加熱した  $Ag$  溶湯を注入し加圧して凝固せしめて繊維強化  $Ag$  誘塊となし、次いでこの誘塊を機械加工して外径  $25\text{mm}$ 、内径  $16\text{mm}$  の中空ビレットとなし、この中空ビレット内に外形  $15.8\text{mm}$ 、内径  $12\text{mm}$  の  $Ag$  パイプを嵌合して複合パイプとなし、次いでこの複合パイプ内に  $Bi$  系セラミックス超電導体の仮焼成粉を充填して複合ビレットを作製した。しかるのちこの複合ビレットにスエーピング加工及び圧延加工を順次施して  $5 \times$

$0.2\text{mm}$  のテープ状複合線材となし、次いでこのテープ状複合線材に大気中で  $850^\circ C \times 50\text{Hr}$  の加熱処理を施してセラミックス超電導体を製造した。

尚、 $Bi$  系セラミックス超電導体の仮焼成粉は  $Bi_2O_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $CuO$  の粉末を  $Bi : Sr : Ca : Cu$  が原子比で  $2 : 2 : 1 : 2$  になるように配合し混合したのち、大気中で  $800^\circ C \times 20\text{Hr}$  加熱し、これを粉砕分級して作製したものを用いた。

##### 実施例 2

実施例 1 において、補強層及び介在層の形成材料に  $Ag$  に替えて  $Ag-Pd$  合金を用いたものを用いた他は実施例 1 と同じ方法によりセラミックス超電導体を製造した。

##### 実施例 3

実施例 1 と同様にして作った複合ビレットをスエーピング加工後引抜き加工して  $1.2\text{mm}$  の複合線材となした他は、実施例 1 と同じ方法によりセラミックス超電導体を製造した。

## 実施例4

実施例3で作製した1.2mmφの複合線材を7本収束し、この収束体を外径6mm、内径4mmのAg製パイプ内に充填し、次いでこれを引抜加工して外径2mmの線材となした他は、実施例1と同じ方法により加熱処理して、セラミックス超電導体を製造した。

## 実施例5

外径12mmのPcビレットに2mmφの孔を等間隔に7本穿ち、この孔に実施例1にて作製したBi系セラミックス超電導体の仮焼成粉を充填して複合体となし、次いでこの複合体を実施例1で用いたのと同じ増強強化Ag製で外径18mm、内径12.5mmの中空ビレット内に挿入して複合ビレットとなし、これを引抜加工して1.5mmφの複合線材となした。しかるのちこの複合線材を実施例1と同じ方法により加熱処理してセラミックス超電導体を製造した。

## 実施例6

実施例1で作製したBi系セラミックス超電導

体の仮焼成粉をバインダーと混練してペースト状物となし、これをドクターブレード法により0.5mm厚さのグリーンシートとなした。次いで得られたグリーンシートを0.5mm厚さのAuシートと重合わせて5mmφのAg丸棒上にAuシートが外面になるように渦巻状に巻き付け、次いでこの渦巻体を実施例1で用いたのと同じ増強強化Ag製で外径20mm、内径15mmの中空ビレット内に充填して複合ビレットを作製した。次いで、これをスエーピング加工及び引抜加工を順次施して2mmφの複合線材となし、しかるのち実施例1と同じ加熱処理を施してセラミックス超電導体を製造した。

## 比較例1～2

実施例1及び実施例3において、増強強化Ag製中空ビレット内に、Bi系セラミックス超電導体の仮焼成粉をAg製パイプを介在させずに直接充填した他は、それぞれ実施例1及び実施例3と同じ方法によりセラミックス超電導体を製造した。

## 比較例3

実施例5において、仮焼成粉を充填してなる複合体を外径18mm、内径12.5mmのAg製中空ビレット内に挿入して複合ビレットとなした他は実施例5と同じ方法によりセラミックス超電導体を製造した。

## 比較例4

実施例6において、グリーンシートとAuシートをAg丸棒に巻付けてなる渦巻体を、外径20mm、内径15mmのAg製中空ビレット内に充填して複合ビレットを作製した他は、実施例6と同じ方法によりセラミックス超電導体を製造した。

このようにして得られた各々のセラミックス超電導体を直径100mmのコイルに成形して、液体窒素(77K)中、無磁場下にてJcを測定した。結果は主な製造条件を併記して第1表に示した。

分類	No.	介在物	焼成物	形状	J <sub>c</sub> A/cm <sup>2</sup>
実施例1	1	Ag	Ag/Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 焼成	0.5×0.2	9800
	2	Ag-Pd	Ag-Pd/Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 焼成	"	8300
	3	Ag	Ag/Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 焼成	1.2φ	7250
	4	"	"	2φ	9160
	5	Pl	"	1.5φ	6720
	6	Au	"	2φ	6480
比較例	1	-	"	0.5×0.2	2600
	2	-	"	1.2φ	3080
	3	Pl	Ag	1.5φ	2400
	4	Au	"	2φ	2190

第1表

特開平4-94014 (5)

第1表より明らかなように、本発明品 (№1～6) は、比較品 (№7～10) に較べてJcがいずれも高い値のものとなった。

特に、介在層及び補強層の金属マトリックスにAgを用い、平角状に圧延したもの (№1) は、加熱処理時に酸素の供給が十分になされ又セラミックス超電導体層が緻密化してJcが高い値を示した。又多芯化し加工率を上げたもの (№4) も高いJcを示した。又介在層にPt又はAuを用いたもの (№5、6) は加熱処理時の酸素供給が不十分となってJcがやや低下し、中でも№6はバインダーが残存した分Jcが低目となった。

他方、比較品の№7及び№8はセラミックス超電導体層と補強層との間に介在層を設けなかった為、セラミックス超電導体層が強化層中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応して変質して、又№9及び№10は補強層を設けなかった為、コイルリングの張力によりセラミックス超電導体層にクラックが生じて、いずれもJcが極めて低い値のものとなった。

〔効果〕

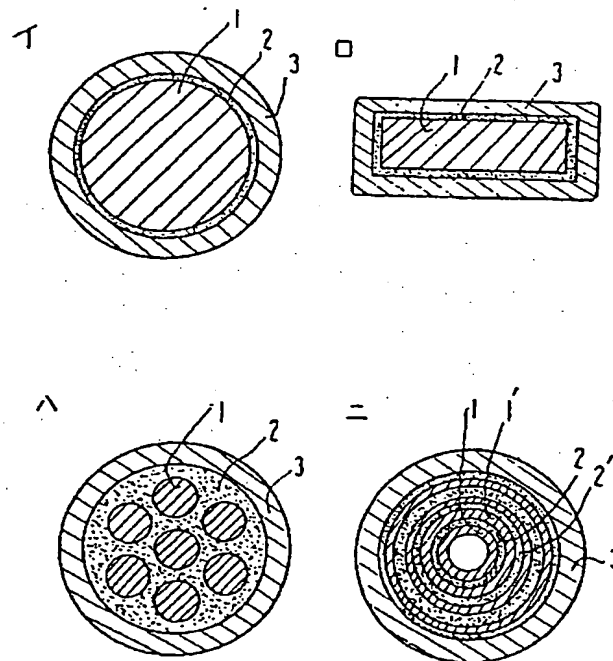
以上述べたように、本発明のセラミックス超電導体は、機械的強度並びにJc等の超電導特性に優れ、工業上顕著な効果を奏するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図イ～ニは本発明のセラミックス超電導体の態様例示それぞれ横断面図である。

1、1' …セラミックス超電導体層、 2、2' …介在層、 3 …補強層。

特許出願人 古河電気工業株式会社



第1図